

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-348634

(P2001-348634A)

(43)公開日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(51)Int.Cl.⁷

C 22 C 14/00

識別記号

F I

C 22 C 14/00

テマコートTM (参考)

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2000-168972(P2000-168972)

(22)出願日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 木谷 澄

新潟県上越市港町2丁目12番1号 株式会
社住友金属直江津内

(72)発明者 岩崎 信吾

新潟県上越市港町2丁目12番1号 株式会
社住友金属直江津内

(72)発明者 高橋 正憲

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
住友金属工業株式会社内

(74)代理人 100103481

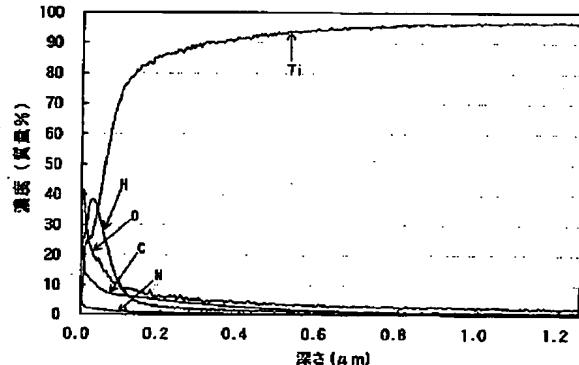
弁理士 森 道雄 (外1名)

(54)【発明の名称】 変色の少ないチタン板

(57)【要約】

【課題】屋外のように、光が照射される環境で使用されても変色しにくいチタン板の提供。

【解決手段】チタン冷延板を光輝焼鈍したチタン板、またはチタン冷延板を酸化性雰囲気で焼鈍し、脱スケール後酸洗仕上げしたチタン板であって、チタン板表層の炭素濃化層の炭素量が 150 mg/m^2 以下であるチタン板。



【特許請求の範囲】

【請求項1】チタン冷延板を光輝焼鈍したチタン板であって、チタン板表層の炭素濃化層の炭素量が $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする光照射による変色の少ないチタン板。

【請求項2】チタン冷延板を酸化性雰囲気で焼鈍し、脱スケール後酸洗仕上げしたチタン板であって、チタン板表層の炭素濃化層の炭素量が $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下であることを特徴とする光照射による変色の少ないチタン板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光照射による変色の少ないチタン板に関し、建築物の屋根材や外装材に好適である。

【0002】

【従来の技術】チタンは、鉄鋼に比べて軽くて耐食性に優れている金属であるため、近年、建築物の屋根材や外装材などとしてチタン板が屋外で使用されることが多くなった。このような用途に使用されるチタン板は、通常以下に示す方法により製造される。

【0003】すなわち、スポンジ状のチタンや破碎、精整したチタンスクラップを混合してプレス成形したブリケットを真空加熱炉を用いて溶解し、冷却してインゴットとする。その後、インゴットは加熱され、熱間圧延によって板厚 $3\sim4\text{mm}$ 程度の帶板（ストリップ）にされ、さらにこれを焼きなまし処理（焼鈍）が施される。その後、熱間圧延や焼鈍によって生じた表面の酸化スケールを除去するためにショットブラスト処理された後、硝ふつ酸（硝酸とふつ化水素酸の混酸）等による酸洗処理が施される。次に、冷間圧延によって板厚 $0.4\sim1.0\text{mm}$ 程度に圧延された後、再び焼鈍が施される。この焼鈍は、光輝焼鈍と酸化性雰囲気中の焼鈍とがあり、光輝焼鈍の場合は焼鈍後各用途に使用される。また、酸化性雰囲気中で焼鈍された場合は、表面に酸化スケールが生成するので、ソルトバスへの浸漬等により脱スケール処理が施され酸洗仕上げされて使用される。

【0004】しかし、このようにして製造されたチタンが外装材として使用量が増すにつれて、これまで予想されなかつた問題点が明らかになってきた。それは、使用期間が長くなるにつれて、表面の色調が変化するという問題点である。

【0005】すなわち、屋外で使用を開始した当初はチタン特有の銀白色であったものが、数ヶ月間または数年間の使用によって、薄茶色や薄紫色に変色する事例が多くなった。また、最初から化学的に着色して使用されたチタン板においても、当初の色調から徐々に変化する例が見られる。このようなチタン板の変色の原因は現在のところ解明されておらず、対応策がないのが現状であり、屋外で長期間使用しても色調が変化しないチタン板

の開発が望まれている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、屋外のように、光が照射される環境で使用されても変色しにくいチタン板を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、光輝焼鈍後のチタン板や酸化性雰囲気中で焼鈍して酸洗仕上げしたチタン板の表面を分析してその化学組成を調べると同時に、そのチタン板を用いて大気暴露試験や促進耐候性試験をおこない、変色との関係を調べた。その結果を検討し、種々の試験を実施した結果以下のようないし見を得るに至った。

【0008】(a) 従来の方法で製造された光輝焼鈍後のチタン板および酸化性雰囲気中で焼鈍して酸洗仕上げしたチタン板は、表面に炭素が濃化した層があり、この炭素濃化層がチタン板表面の色調の変化に影響を及ぼしている。

【0009】(b) チタン板表面に存在する炭素濃化層を除去すれば、長期間光照射されても色調の変化は極めて小さくなる。

【0010】(c) チタン板表面に炭素濃化層ができる主な原因是、冷間圧延の過程で潤滑油がチタン表面とメカノケミカル反応してチタン炭化物を生成し、表層中に分散するためと考えられる。炭素を含まない潤滑剤を用いて冷延することにより炭素濃化層の生成が抑制される。

【0011】(d) 炭素を含んだ通常の潤滑剤を用いて冷間圧延して製造した冷延板は、焼鈍を酸化性雰囲気中でおこない、冷延板表面の炭素濃化層中の炭素化合物が十分に酸化分解することにより炭素農化層を除去することができる。また、冷延板の焼鈍を非酸化性ガス中や真空中でおこなう光輝焼鈍の場合には、焼鈍前または焼鈍後に酸洗や研磨を施せば炭素濃化層を除去することができる。本発明は、このような知見に基づきなされたもので、その要旨は以下の通りである。

【0012】(1) チタン冷延板を光輝焼鈍したチタン板であって、チタン板表層の炭素濃化層の炭素量が $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である光照射による変色の少ないチタン板。(2) チタン冷延板を酸化性雰囲気で焼鈍し、脱スケール後酸洗仕上げしたチタン板であって、チタン板表層の炭素濃化層の炭素量が $150\text{mg}/\text{m}^2$ 以下である光照射による変色の少ないチタン板。

【0013】ここで、炭素濃化層の炭素量Cは、下記の式で求めた量とする。

【0014】 $C = T C - P C$

TC：光輝焼鈍したチタン板、または酸化性雰囲気で焼鈍して脱スケール後酸洗仕上げしたチタン板から切り出した分析試料の圧延面の面積を測定した後、燃焼法によつて試料中の炭素量を分析し、その分析値に基づいて算

出して求めた単位圧延面面積（ 1m^2 ）当たりの炭素量。

P C：光輝焼鈍したチタン板、または酸化性雰囲気で焼鈍して脱スケール後酸洗仕上げしたチタン板から切り出した分析試料を、硝ふつ酸水溶液に浸漬して炭素濃化層を除去し、圧延面の面積を測定した後、燃焼法によって試料中の炭素量を分析し、その分析値に基づいて算出して求めた圧延面面積（ 1m^2 ）当たりの地金の炭素量。

【0015】また、炭素量が 150mg/m^2 以下というのは 0 を含むものとする。すなわち、チタン板表面層の炭素濃度と地金の炭素濃度が同じであるチタン板も含むものとする。

【0016】本発明者は、通常の熱間圧延および冷間圧延をおこなって製造したチタン板をアルカリ脱脂し、その面をグロー放電質量分析法（GDMS）により、炭素、水素、酸素、窒素およびチタン量を分析した。

【0017】図1は、分析結果を示す図である。同図から明らかなように、チタン板の表層は高濃度の炭素を含んだ層となっており、その層は表面から $1.2\mu\text{m}$ までもおよんでいることが分かる。

【0018】このチタン板を、1%ふつ化水素酸（40°C）で30～60秒間酸洗し、表面に付着した黒色のスマットを水洗しながらこすり落として乾燥し、X線回折法で調べた結果、炭素濃化層には TiC が多量に含まれていることを確認した。

【0019】図1に示した表層の化学組成を有するチタン冷延板の炭素濃化層中の炭素量（以下、「濃化炭素量」と呼ぶ）を調べるため、以下の方法で分析をおこなった。すなわち、冷延板試料を市販のアルカリ脱脂剤を用いて十分に脱脂した後、30°Cの温度に調節した硝ふつ酸（組成：10% HNO₃ - 0.5% HF）水溶液に浸漬し、浸漬時間を10秒から10秒間隔で60秒まで変化させた。浸漬後試料を水洗、乾燥した。これらの酸洗した試料とアルカリ脱脂後に酸洗をおこなわなかった試料から重量約 0.5 g の炭素分析用試料を切り出し、端面（切断面）以外の表面積、すなわち圧延面（2面）の面積を測定した後、燃焼法によって炭素量を分析し、その分析値に基づいて単位圧延面面積（ 1m^2 ）当たりの炭素量を算出した。なお、燃焼法とは、分析試料を酸素気流中で高周波誘導加熱法で燃焼させ、試料中の炭素と雰囲気中の酸素が反応して生成した二酸化炭素ガスの濃度を赤外線吸収法で調べる方法であり、分析装置は Leco 社製炭素硫黄同時定量装置（HF-400型）を用いた。

【0020】図2は、酸洗時間と算出した 1m^2 当たりの表面炭素量との関係を示す図である。図2から明らかなように、酸洗をおこなわなかった試料の炭素量は 263mg/m^2 で、酸洗した試料の炭素量は以下の通りであった。

【0021】

酸洗時間 10秒 : 201mg/m^2

〃 20秒 :	78	"
〃 30秒 :	56	"
〃 40秒 :	50	"
〃 50秒 :	50	"
〃 60秒 :	50	"

酸洗時間が 40～60 秒間ではほぼ一定の値、 50mg/m^2 を示したので、これが地金中の炭素量（P C）と考えられる。したがって、この値を酸洗をおこなわなかった試料の炭素量（T C）、 263mg/m^2 より差し引いた値、 213mg/m^2 がチタン冷延板の炭素濃化層の濃化炭素量（C）である。なお、濃化炭素量の少ない試料の場合は、片方の圧延面を機械的または/および化学的に研磨して板厚を $0.05\sim0.1\text{mm}$ 程度に調製することによって地金中の炭素量を減らし、濃化炭素量の分析精度を高めることができる。すなわち、図1および図2で示した試料の板厚は約 0.5mm なので、これを研磨して 0.05mm の板厚とすれば、 0.5g の分析試料の炭素の濃化した表面の面積は 0.5m^2

10 m の板厚の場合の 5 倍になり（一方の圧延面が研磨されているため）、濃化炭素量も 5 倍になるので分析精度が向上する。この場合、炭素濃化層を除去するための酸洗時には、あらかじめ研磨面を粘着テープ等でシーリングして、研磨面の溶解を防ぐ必要がある。

【0022】図3は、図1および図2で示したチタン冷延板を酸化性雰囲気で焼鈍し、脱スケール後酸洗仕上げしたチタン板を試料とし、上記の濃化炭素量の少ない試料の場合の方法で炭素量を分析し、図2と同じ方法で算出した 1m^2 当たりの表面炭素量と酸洗時間との関係を示す。図3から明らかなように、分析前に酸洗をおこなわなかった試料の炭素量は 28mg/m^2 で、酸洗した試料の炭素量は以下の通りであった。

【0023】酸洗時間 10秒 : 12mg/m^2

〃 20秒 :	10	"
〃 30秒 :	10	"
〃 40秒 :	10	"
〃 50秒 :	10	"
〃 60秒 :	10	"

40 酸洗時間が 40～60 秒間では一定の値、 10mg/m^2 を示したので、これが地金中の炭素量（P C）と考えられる。また、この値が図2の場合の約 5 分の 1 になったのは、片方の圧延面を研磨して板厚を約 10 分の 1 にしたために地金の量が単位圧延面積当たり約 5 分の 1 になったためと考えられる。したがって、この値を酸洗をおこなわなかった試料の炭素量（T C）、 28mg/m^2 より差し引いた値、 18mg/m^2 がチタン冷延板を酸化性雰囲気で焼鈍し、脱スケール後酸洗仕上げしたチタン板の炭素濃化層の濃化炭素量（C）である。）

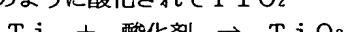
50 このような炭素の濃化層がなぜ生成するかについては十

分に解明できていないが、冷間圧延の過程で圧延油がチタン表面とメカノケミカル反応してチタン炭化物を生成し、表面層中に分散するためと考えている。

【0024】次に、チタン板を建築物の屋根材や外装板などとして屋外で使用した場合に着色または変色する現象についても、現在のところ原因が解明されていないが、チタン板表面の二酸化チタン (TiO_2) 皮膜の光触媒作用による表面酸化現象であると考えている。

【0025】すなわち、 TiO_2 に波長約 380 nm
 $TiC + \text{酸化剤} \rightarrow TiO_2 + CO_2 \dots \dots \dots (1)$

また、上記反応と同時に TiC の周囲のチタン金属自体も酸化剤によって (2) 式のように酸化されて TiO_2



チタン板表面の色調が、時間の経過と共に変化していくのは、 TiC が分散した炭素濃化層は光の干渉作用を示さないが、(1) 式および (2) 式の反応によって TiO_2 被膜の厚さが徐々に厚くなり、厚さに応じて光の干渉の仕方も変化するためと考えられる。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明において、チタン板表層の炭素濃化層の炭素量を 150 mg/m² 以下と規定したのは下記の理由による。

【0029】光照射によるチタン板の変色は、チタン板表面に生成した炭素濃化層中の炭素量が多いほど進行しやすく、濃化炭素量を 150 mg/m² 以下としなければ変色を抑制することができないためである。好ましくは 50 mg/m² 以下、さらに好ましくは 10 mg/m² 以下である。

【0030】また、変色の進行挙動は炭素濃化層中の炭素の分布状態によっても異なり、炭素濃化層は薄くても最高炭素濃度が高い場合には比較的短期間に変色が進行するのに対して、最高炭素濃度は低くても炭素濃化層が厚い場合には長期間にわたって徐々に変色が進行する。したがって、変色を効果的に抑制するには、最高炭素濃度を 10 質量% 以下にするのがよい。好ましくは 5 質量% 以下、さらに好ましくは 2 質量% 以下である。さらに、炭素濃化層の厚さは 700 nm 以下となるようになるのが望ましく、好ましくは 500 nm 以下、さらに好ましくは 300 nm 以下である。

【0031】上記のような炭素濃化層を有するチタン板は、下記のようにして製造することができる。

【0032】一つの方法は、従来の方法で製造した熱延チタン板を冷間圧延するに際し、炭素を含まない潤滑剤を用いて冷間圧延する方法である。炭素を含まない潤滑剤としては、りん酸塩（りん酸カリウム、りん酸ナトリウム等）を 8～15 % 含む水溶液を使用することができる。

【0033】他の方法としては、冷間圧延を通常の鉛油等の潤滑剤を用いておこなう場合であり、この場合はチタン板表面に炭素濃化層ができるのは避けがたいので、

以下の光が照射されると環境中の水や酸素が化学的に変化して、強力な酸化力を有するヒドロキシラジカル (·OH) やスーパー・オキサイドアニオン (O_2^-) と呼ばれる酸化剤になることが知られているが、チタン板表面の炭素濃化層中に分散した TiC は TiO_2 に比べて化学的に不安定であるため、これらの酸化剤が長期間にわたって作用すると (1) 式のように徐々に分解して TiO_2 に変化するものと推定される。

【0026】 $TiO_2 + CO_2 \dots \dots \dots (1)$
 に変化するものと推定される。

【0027】
 $\dots \dots \dots (2)$

次に続く焼鈍工程を炭化水素ガス燃焼加熱炉のような酸化性雰囲気中でおこない、炭素濃化層が十分に酸化分解するまで焼鈍する方法である。具体的には、焼鈍温度を 750～800 °C とし、3～5 分間焼鈍することによって炭素濃化層は消失する。

【0034】しかし、焼鈍温度が高く、焼鈍時間が長いほど表面に厚い酸化スケールが生成するので、後続のソルトバス処理や酸洗による脱スケールが困難になる。従って、従来は炭素濃化層が完全に酸化分解するほどの焼鈍はおこなわれず、チタンの地金が再結晶して軟質化するのに必要な最少限の焼鈍しか行われないのが一般的である。このような焼鈍の場合には、表面近傍の炭素濃化層は消失し、代わりに酸化スケールが生成するが、その内側には炭素濃化層が残存することが多い。そして、これが次の脱スケール工程でも除去されないと、最終製品の表面に炭素濃化層が残存することになるので、焼鈍後の脱スケール工程、すなわちソルトバス処理と酸洗によって十分に除去する必要がある。

【0035】焼鈍温度と焼鈍時間に他の理由による制約があるため、焼鈍後にも多くの炭素濃化層が残存することが避けられない場合には、同様に脱スケール工程、すなわちソルトバス処理と酸洗によって炭素濃化層を十分に溶解、除去する必要がある。

【0036】その方法として好ましいのは、450～520 °C の溶融アルカリ塩浴（例えば、水酸化ナトリウム 90 % と硝酸ナトリウム 10 % の溶融物）に 5～30 秒間浸漬した後、30～50 °C の硝酸洗液（硝酸濃度 8～15 %、ふつ化水素酸濃度 2～5 % の水溶液）に 60～200 秒間浸漬する方法である。また、溶融アルカリ塩浴処理と硝酸洗液処理の間に、20～50 °C の硝酸水溶液（濃度 5～15 %）中で交番電解（電流密度 1.0～2.0 A/dm²、総陽極電解時間 10～20 秒間）する処理をおこなえば、炭素濃化層は十分除去できる。

【0037】炭素濃化層を有する冷延板の焼鈍を窒素やアルゴン等の非酸化性ガス中や真空中でおこなってもよいが、表面が酸化しないので、冷延板表面の炭素濃化層

はほとんどそのまま残存する。そして、光輝焼鈍材は通常、焼鈍後の酸洗は行ないので、炭素の濃化した表面となっている。したがって、焼鈍前または焼鈍後に酸洗や研磨などによって表面の炭素濃化層を十分に除去する必要がある。

【0038】焼鈍前に酸洗で表面の炭化濃化層を除去する場合には30～50°Cのふつ化水素酸（濃度0.5～2%）あるいは硝ふつ酸（硝酸濃度8～15%、ふつ化水素酸濃度0.5～2%の水溶液）に30～150秒間浸漬すればよい。

【0039】また、焼鈍後に酸洗で表面の炭化濃化層を除去する場合には30～50°Cの硝ふつ酸（硝酸濃度8～15%、ふつ化水素酸濃度1～4%の水溶液）に60～200秒間浸漬すればよい。

【0040】一方、研磨によって表面の炭素濃化層を除去することも可能であるが、研磨のための潤滑剤として鉱油などの炭素を含む研磨油を用いるとメカノケミカル反応によって表面に炭素濃化層が生成するので、冷間圧延の場合と同様に、りん酸塩（りん酸カリウム、りん酸ナトリウム等）を8～15%含む水溶液を潤滑剤として用いるのがよい。

【0041】次に、チタン板に水溶液や溶融塩中での化学発色や高温酸化発色を施す場合に本発明のチタン板を用いれば、色調の変化が抑制される。

【0042】通常の製造方法により製造されたチタン板を使用する場合は、発色処理に先だって素材表面の炭素濃化層を酸洗や研磨によって十分に除去する必要がある。

【0043】酸洗で表面の炭化濃化層を除去する場合には30～50°Cの塩酸水溶液（濃度5～15%）あるいは硝ふつ酸（硝酸濃度8～15%、ふつ化水素酸濃度0.5～2%の水溶液）に50～150秒間浸漬すればよい。

【0044】このようにして製造したチタン板表面の濃化炭素量は前述のように150mg/m²以下にする必要があり、好ましくは50mg/m²さらに好ましくは10mg/m²以下である。この許容量は最終表面仕

上げ方法によっても異なる。すなわち、チタン板を水溶液や溶融塩中で酸化発色する場合には、炭素濃化層の外側が緻密な酸化膜で覆われており、これが使用環境中のヒドロキシラジカル等の酸化剤のチタン板への浸透を防ぐ作用をするため、濃化炭素量が50～150mg/m²であっても光照射による変色は少ない傾向がある。

【0045】しかし、チタン板を高温酸化によって発色させた場合や、発色させずに酸洗あるいは光輝焼鈍材のまままで使用する場合には、炭素濃化層の外側の酸化膜は非常に薄いか、厚くても緻密さが無いために、使用環境中の酸化剤の浸透を防ぐことができないので、濃化炭素量を50mg/m²以下、さらに好ましくは10mg/m²以下にすれば、十分に光照射による変色を防ぐことができる。

【0046】

【実施例】（実施例1）板厚3.5mmのチタン（JIS 1種）の熱延帯板を連続焼鈍酸洗設備を用いて焼鈍、酸洗した後、120×200mmの大きさの試験材を切り出し、小型の4段圧延機を用いて板厚0.5mmまで冷間圧延した。

【0047】このとき、冷間圧延の潤滑剤として、10%りん酸カリウム水溶液および鉱油系の圧延油を用いた。

【0048】冷間圧延材より100×150mmの試験片を切り出し、市販のアルカリ脱脂剤を用いて十分に脱脂した後、アルゴンガス中で730°Cで2時間焼鈍した。

【0049】焼鈍後、100×100mmの試験片を切り出し、屋外で1年間大気暴露試験して変色の有無およびその程度を調べた。同時に別途切り出した大気暴露試験前の試験片および硝ふつ酸酸洗して炭素濃化層を除去した試験片を燃焼法で分析し、試験片表面1m²当たりの濃化炭素量を調べた。これらの結果を表1にまとめて示す。

【0050】

【表1】

表1

試験No.	冷延の潤滑剤	濃化炭素量(mg/m ²)	大気暴露試験による変色	区分
1	10%りん酸カリウム溶液	4	全く変色無し（銀白色）	本発明例
2	鉱油	197	銀白色→薄茶色	比較例

表1より明らかのように、10%りん酸カリウム水溶液を潤滑剤として用いた本発明例の試験片は1年間の大気暴露試験によって全く変色しなかったのに対して、鉱油系の圧延油を用いて冷間圧延した比較例の試験片は薄茶色に変色した。

【0051】（実施例2）通常の工程で製造した熱間圧延チタン板（JIS 1種）を、鉱油系の潤滑剤を用いて

冷間圧延して板厚0.6mmに仕上げた。このチタンの帯板より150×200mmの大きさの試験材を切り出し、市販のアルカリ脱脂剤を用いて十分に脱脂した後、炭化水素ガス燃焼加熱炉と同じ雰囲気に調節できる実験炉を用いて種々の条件で焼鈍した。

【0052】次に、これら焼鈍材から100×150mmの大きさの試験片を切り出し、溶融アルカリ塩浸漬処

理、硝酸電解処理および硝酸洗浄とを組み合わせて脱スケール処理した。これより切り出した $100 \times 120 \text{ mm}$ の大きさの試験片で促進耐候性試験および $30 \times 100 \text{ mm}$ の試験片で濃化炭素量の分析をおこなった。
【0053】 なお、溶融アルカリ塩は水酸化ナトリウム 90%、硝酸ナトリウム 10% の組成とし、これを 48°C に加熱して溶融したものを用いた。また、硝酸電解処理は 50°C 、10% 硝酸水溶液中で電流密度 $15 \text{ A}/\text{dm}^2$ で 2 秒間陽極電解後、2 秒間陰極電解するパターンを繰り返した。また、硝酸洗浄は 40°C の硝酸洗浄を繰り返した。

酸 ($10\% \text{ HNO}_3 - 2\% \text{ HF}$) 水溶液に所定時間浸漬する方法でおこなった。

【0054】 さらに、促進耐候性試験はサンシャインウエザーメーター（太陽光線と同じく、紫外線領域の波長の光を含む光線が照射できるもの）を用いて水濡れと光照射を交互に繰り返す方法で合計 2000 時間実施し、試験による変色の有無および程度を調べた。結果を表 2 に示す。

【0055】

【表2】

表2

試験 No.	焼 鈍*		脱スケール処理			濃化炭素 量 (mg/m ²)	耐候性 試験	区分
	温度 (°C)	時間 (秒)	塩浴処理(秒)	硝酸電解(秒)	硝酸洗浄(秒)			
1	800	200	20	30	180	3	◎	本発明例
2	730	150	20	40	200	6	○	〃
3	710	120	15	20	120	33	△	〃
4	710	90	10	無し	60	163	×	比較例

◎：全く変色なし、○：ごく薄い黃金色着色、△：薄い黃金色着色、×：茶色に変色
 濃化炭素量：燃焼法による濃化炭素量分析結果

* 炭化水素ガス燃焼炉による

表 2 から明らかなように、焼鈍を十分におこなって炭素濃化層をほぼ完全に消失させた No. 1 の試験材は、濃化炭素量が $3 \text{ mg}/\text{m}^2$ と非常に少なく、2000 時間の促進耐候性試験で全く変色しなかった。

【0056】 一方、No. 2～4 の試験材はいずれも焼鈍によって炭素濃化層は完全には消失しなかったが、脱スケール処理によって残存する炭素濃化層がある程度除去された。その結果、No. 2 の試験材は濃化炭素量が $10 \text{ mg}/\text{m}^2$ 未満の $6 \text{ mg}/\text{m}^2$ であり、促進耐候性試験によりごく薄い黃金色が着色したのみであり、No. 3 の試験材は濃化炭素量が $50 \text{ mg}/\text{m}^2$ 未満の $33 \text{ mg}/\text{m}^2$ であり、促進耐候性試験により薄い黃金色が着色したのみであった。これに対して、No. 4 の試験材は焼鈍時間が短くて炭素濃化層が多く残存した上に、脱スケール過程における溶解も不十分であったため、濃化炭素量が $50 \text{ mg}/\text{m}^2$ を超える $163 \text{ mg}/\text{m}^2$ となった。そして、促進耐候性試験により茶色に変色した。

【0057】 (実施例 3) 通常の工程で製造した熱間圧延チタン板 (JIS 1種) を、鉱油系の潤滑剤を用いて冷間圧延した板厚 0.7 mm のチタン (JIS 1種) の帯板より $150 \times 200 \text{ mm}$ の大きさの試験材を切り出し、市販のアルカリ脱脂剤を用いて十分に脱脂した。

【0058】 その後、一部の試験材については 30°C の硝酸洗浄 (硝酸濃度 10%、ふつ化水素酸濃度 1% の水溶液) に浸漬した後水洗、乾燥し、アルゴン雰囲気 (露点 -55°C) 中で 720°C で 2 時間焼鈍した。

【0059】 次に、一部の試験材については 40°C の硝酸洗浄 (硝酸濃度 10%、ふつ化水素酸濃度 2%) 水溶液に浸漬した後水洗・乾燥し、これより切り出した $100 \times 120 \text{ mm}$ の大きさの試験片で 1 年間の屋外大気暴露試験、 $30 \times 100 \text{ mm}$ の試験片で濃化炭素量の分析をおこなった。大気暴露試験による変色の有無および程度と燃焼法による濃化炭素量の調査結果を表 3 に示す。

【0060】

【表3】

表3

試験 No.	焼 鈍*		焼鈍前酸洗 (秒)	焼鈍後酸洗 (秒)	濃化炭素 量 (mg/m ²)	大気暴露試験 による変色	区分
	温度(°C)	時間(h)					
1	720	2	100	150	5	◎	本発明例
2	〃	〃	60	無し	27	○	〃
3	〃	〃	無し	100	35	○	〃
4	〃	〃	10	無し	87	△	〃
5	〃	〃	無し	無し	211	×	比較例

◎：全く変色なし、○：ごく薄い黃金色着色、△：薄い黃金色着色、×：茶色に変色
 濃化炭素量：燃焼法による濃化炭素量分析結果

* アルゴン雰囲気中

表 3 より明らかなように、焼鈍前後に酸洗した No. 1 の試験材は濃化炭素量が $10 \text{ mg}/\text{m}^2$ 未満の $5 \text{ mg}/\text{m}^2$

m^2 であり、大気暴露試験により全く変色しなかった。

また、焼鈍前または焼鈍後に酸洗した No. 2 および N

○。3の試験材は濃化炭素量が 50 mg/m^2 未満の27および 35 mg/m^2 であり、大気暴露試験でごく薄い黄金色が着色したのみであった。これに対して、焼鈍後に酸洗を行わず、焼鈍前の酸洗が不十分であったN○。4の試験材は濃化炭素量が 50 mg/m^2 を超える 87 mg/m^2 となり、大気暴露試験により薄い茶色が着色した。また、焼鈍前後に酸洗を全く行わなかったN○。5の試験材は濃化炭素量が 150 mg/m^2 を超える 211 mg/m^2 となり、大気暴露試験により紫色に変色となり、大気暴露試験により紫色に変色した。

【0061】(実施例4)通常の工程で製造した熱間圧延チタン板(JIS1種)を、鉛油系の潤滑剤を用いて冷間圧延した板厚 0.5 mm のチタン(JIS1種)の帯板より $150 \times 200\text{ mm}$ の大きさの試験材を切り出し、市販のアルカリ脱脂剤を用いて十分に脱脂した後、アルゴン雰囲気(露点 -55°C)中で 720°C で2時間焼鈍した。

【0062】次に、一部の試験材については 40°C の硝ふつ酸(硝酸濃度10%、ふつ化水素酸濃度2%の水溶液)に120秒間浸漬した後水洗、乾燥した。その後、溶融塩電解発色、水溶液電解発色または高温酸化発色を

試験 No.	焼鈍*		発色前酸 洗(秒)	溶融塩電 解発色	水溶液電 解発色	高温酸化 発色	濃化炭素量 (mg/m^2)	耐候性 試験	区分
	温度($^\circ\text{C}$)	時間(h)							
1	720	2	120	○	—	—	3	◎	本発明例
2	〃	〃	130	—	○	—	3	◎	〃
3	〃	〃	150	—	—	○	4	◎	〃
4	〃	〃	無し	○	—	—	75	○	〃
5	〃	〃	無し	—	○	—	100	△	〃
6	〃	〃	無し	—	—	○	203	×	比較例

*: 全く変色無し、○: ごく薄い黄金色着色、△: 薄い黄金色着色、×: 茶色に変色

濃化炭素量: 燃焼法による濃化炭素量分析結果

*: アルゴン雰囲気中

表4から明らかなように、発色前に酸洗して大部分の炭素濃化層を除去したN○。1~3の試験材はいずれも濃化炭素量が 10 mg/m^2 未満の $3 \sim 4\text{ mg/m}^2$ であり、促進耐候性試験により全く変色しなかった。これに対して、発色前の酸洗を省略したN○。4~6の試験材は発色方法によって濃化炭素量が異なり、溶融塩電解発色および水溶液電解発色したN○。4およびN○。5の試験材は濃化炭素量が 150 mg/m^2 未満の75および 100 mg/m^2 であり、促進耐候性試験でごくわずかまたはわずかに変色したのみであった。これに対して、高温酸化発色したN○。6の試験材は濃化炭素量が 150 mg/m^2 を超える 203 mg/m^2 となり、促進耐候性試験により大きく変色し、青紫色となっ

た。これより切り出した $100 \times 120\text{ mm}$ の大きさの試験片で促進耐候性試験、 $30 \times 100\text{ mm}$ の試験片で濃化炭素量の分析をおこなった。

【0063】なお、溶融塩電解発色は 320°C の33%硝酸ナトリウムと67%硝酸カリウムの混合溶融塩浴中でニッケル製容器を陰極として8ボルトの正電圧を30秒間加えた。また、水溶液電解発色は白金板を陰極として 40°C の5%りん酸ナトリウム水溶液中で10ボルトの正電圧を30秒間加えた。さらに、高温酸化発色は大

気中で 300°C に5分間加熱する方法でおこない、いずれの方法によっても黄金色に発色したチタン板が得られた。促進耐候性試験はサンシャインウエザーメーター

(太陽光線と同じく、紫外線領域の波長の光を含む光線が照射できるもの)を用いて水濡れと光照射を交互に繰り返す方法で合計3000間実施し、試験による変色の有無および程度を調べた。促進耐候性試験による変色の有無および程度と燃焼法による濃化炭素量の調査結果を表4に示す。

【0064】

20 【表4】

表4

た。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、長期間屋外で使用しても色調の変化小さいチタン板が容易に得られ、工業的効果が大きい。

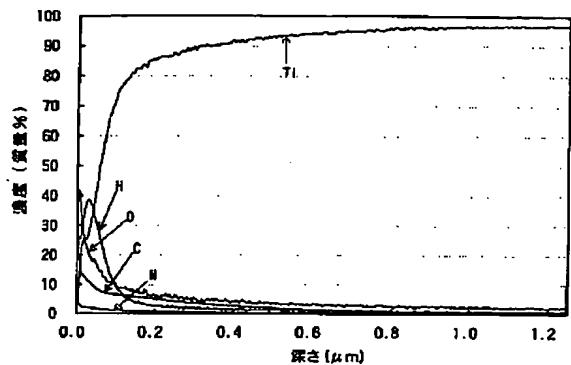
【図面の簡単な説明】

【図1】チタン冷延板表面のG D M S 法による分析結果の1例を示す図である。

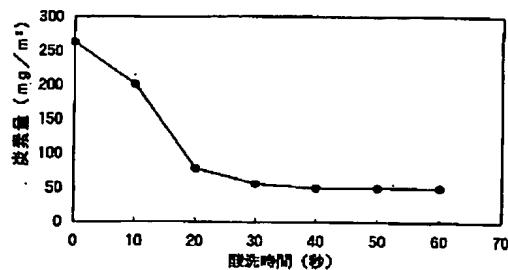
【図2】酸洗時間と算出した表面炭素量の関係を示す図である。

【図3】酸洗時間と算出した表面炭素量の関係を示す他の例の図である。

【図1】



【図2】



【図3】

